Méthode de dosage rapide du formol dans les solutions employées pour la conservation des collections

Par Robert-Ph. Dollfus et Lucien Leroux.

Le formol rend d'immenses services, non pas seulement comme fixateur [1] mais pour la conservation des pièces anatomiques et des animaux entiers, en particulier des poissons, lors de la récolte au cours des missions et lors de la mise en collections dans les Musées. La vérification rapide du titre des solutions est donc indispensable aux naturalistes. Il arrive en effet que le formol du commerce, que l'on ajoute à l'eau, n'ait plus la même teneur en aldéhyde formique que lors de sa fabrication, par suite d'un phénomène de polymérisation transformant le formol en trioxyméthylène, poudre blanche insoluble. En outre, si un bocal est mal luté, le titre de la solution conservatrice peut baisser rapidement et les animaux peuvent macérer et devenir complètement inutilisables.

Les procédés de dosage connus ne sont pas toujours pratiques. Leur exécution, relativement longue et délicate, exige un appareillage de laboratoire de chimie et parfois une grande habitude des méthodes chimiques. Aucun n'est vraiment utilisable tant sur le terrain lors des missions scientifiques, que dans les services de zoologie et d'anatomie assurant la conservation des collections.

L'un de nous [2] a mis au point une méthode de dosage rapide de l'aldéhyde formique dans les atmosphères industrielles, qui convient parfaitement au dosage de ce corps dans les liquides conservateurs. Elle repose sur la réaction de l'aldéhyde formique avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, étudiée jadis par Cambier et Brochet [3].

A froid et en milieu neutre, avec un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine, l'aldéhyde formique réagit en libérant une quantité d'acide chlorhydrique rigoureusement proportionnelle à l'aldéhyde employée. Cet acide chlorhydrique change le pH de la solution. Il

1. Langeron (Maurice). Précis de Microscopie. Masson. Paris, 1921, p. 503.
2. Leroux (Lucien). *Hygiène et Industrie.* Centre de biologie industrielle du Conservatoire National des Arts et Métiers, 1938. T. III, fasc. II.
3. Cambier (R.) et Brochet (A.). *Bull. Soc. Chim.* 1895, XIII, p. 402.

suffit de déterminer colorimétriquement celui-ci au moyen d'un indicateur convenable.

L'expérience montre que, en présence thymolsulfone phtaléine-(bleu de thymol), à des p H variant entre 1,0 et 3,0, correspondent les quantités suivantes d'aldéhyde formique ·

Aldéhyde Formique en mgr. par litre	Coloration	pH Correspondant
—	—	—
6.000	Rouge vif	1.0
3.000	Rouge	1.4
1.500	Rose	1.6
600	Orange intense	2.0
300	Orange	2.4
150	Orange clair	2.8
120	Jaune orange	3.0

Si l'on porte en abcisses les p H et en ordonnées les quantités correspondantes d'aldéhyde, on obtient la courbe ci-dessous, qui permet de déduire de la simple lecture du pH la quantité d'aldéhyde mise en jeu.

Toutefois l'aspect de cette courbe montre que, pour les p H compris entre 1.0 et 1.6, la précision du dosage au moyen de la gamme colorimétrique habituelle se trouve diminuée. Aussi nous semble-t-il préférable de substituer à cette gamme une autre qui sera préparée avec des volumes croissants d'une solution titrée de formol additionnée d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après 15 minutes de contact, la coloration est devenue suffisamment stable pour ne plus se modifier, même par exposition à une lumière très vive, pendant plus de 15 jours.

D'autre part, étant donnée l'étendue de l'échelle, il y a intérêt à diviser cette gamme en deux parties : l'une réservée aux doses comprises entre 120 et 1500 milligr. par litre, l'autre pour les doses de 1500 à 5000 milligr. par litre, par exemple.

Cette gamme est placée dans des tubes à essais en verre neutre, bien calibrés, que l'on ferme à la lampe ou que l'on obture avec de bons bouchons en liège paraffiné après remplissage.

La première partie de la gamme est préparée de la façon suivante :

Solution titrée d'aldéhyde formique à 1500 millig. par litre : Volumes croissants de 0,8 à 10 cc. On complète à 10 cc. avec de l'eau distillée [1].

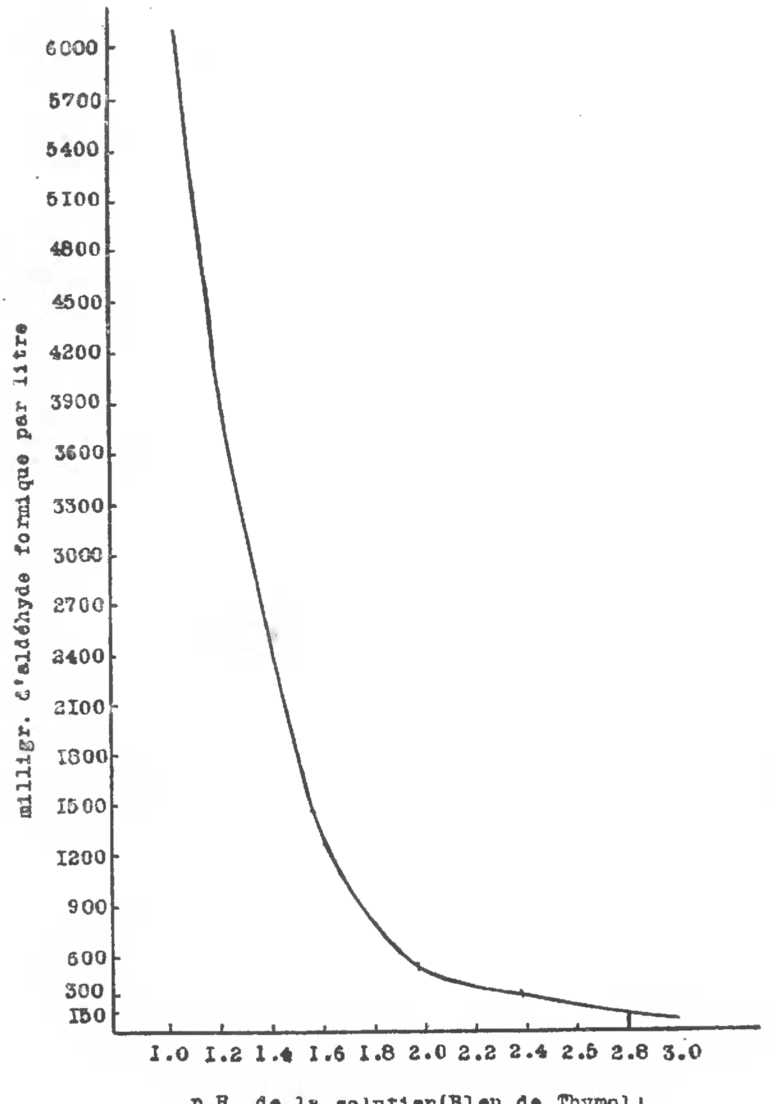
Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 20 gr. par litre : 10 cc.

1. Toutes les solutions sont faites avec de l'eau distillée débarrassée de CO^2 par ébullition.

Solution de bleu de thymol à 0.06 % : 1 cc.

La seconde partie de la gamme est préparée ainsi :

Solution titrée d'aldéhyde formique à 5.000 millig. par litre ; Volumes croissants de 3 à 10 cc. On complète à 10 cc. avec de l'eau distillée.



Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 20 gr. par litre : 10 cc.

Solution de bleu de thymol à 0,06 % : 1 cc.

Remarque. — La réaction du formol avec le chlorhydrate d'hydroxylamine doit se faire en milieu neutre. Les liquides conservateurs, surtout après usage, étant plus ou moins acides, il importe de les neutraliser au préalable par un alcali en présence d'α. naph-

tolphtaléine, qui se colore en bleu quand le pH dépasse 7.5 et reste incolore en deçà.

Les matières dissoutes (sels, acides aminés, amines) ne gênent pas le dosage.

Mode opératoire. — 2 cc. de liquide à examiner sont placés dans un tube en verre neutre, calibré, gradué à 10 cc. et à 20 cc. On ajoute une goutte d'α. naphtolphtaléine (solution à 0,1 % dans l'alcool à 60°) et, au moyen d'une pipette, goutte à goutte une solution de soude à 4 gr. par litre jusqu'à coloration bleue. On étend à 10 cc. avec de l'eau distillée bouillie.

On ajoute la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (20 gr. par litre) jusqu'à la division 20, puis 1 cc. de solution de bleu de thymol à 0,06 %[1].

On bouche avec un bouchon de liège préalablement lavé à l'eau distillée bouillie et on mélange bien. Puis on abandonne pendant 1/4 d'heure. On compare alors avec la gamme préparée comme ci-dessus. Le taux de dilution étant 0,1, la concentration par litre indiquée sur le tube le plus voisin de l'essai par sa coloration donne directement la richesse en aldéhyde pour cent.

Voici quelques chiffres qui permettent d'avoir une idée de la valeur de la méthode, par rapport au procédé de dosage le plus précis connu jusqu'à présent : le dosage pondéral au moyen du β naphtol de MM. Fosse, P. de Graeve et Thomas[2].

Echantillons examinés	Aldehyde formique méthode Dollfus-Leroux	Aldehyde formique (dosage pondéral)	Erreur %
Solution d'un bocal contenant :			
des squales et turbot........	3.8[3]	4.01	+ 3.4
des Crocodiliens.............	4.2	3.98	+ 5
des Poissons du Niger (18)....	3.3	3.31	— 0.3
des Poissons du Niger (22)....	4.0	3.72	+ 7
des Poissons du Niger (25)....	3.4	3.54	— 4

(Le titre supposé avant dosage était d'env. 6 % en volume, de la solution commerciale).

La concentration des liquides conservateurs et fixateurs étant souvent calculée avec la solution commerciale de formol à 40 %

1. Cette solution est préparée de la façon suivante : 0,3 gr. de matière colorante en poudre sont mis en solution dans environ 30 cc. d'eau distillée bouillie additionnée de 12,9 cc. de solution de soude N/20. On dissout à chaud et étend d'eau bouillie à 500 cc. dans une fiole jaugée.

2. Fosse (R.), de Graeve (P.) et Thomas (P. E.), *C.R. Ac. Sc.*, 1935, CC, p. 1450.

3. Résultats rapportés à la solution commerciale.

en volume (soit 36 % en poids) il suffit de multiplier le chiffre obtenu par le facteur 2,77 pour rapporter la dilution à la solution commerciale.

L'ensemble des opérations qui viennent d'être décrites demande vingt minutes au maximum. Les dosages peuvent être faits en série.

Cette méthode nous semble devoir rendre quelques services aux naturalistes

(Laboratoire des Pêches et productions coloniales d'origine animal et Laboratoire de Chimie organique du Muséum).

Le Gérant, R. Taveneau.

ABBEVILLE. — IMPRIMERIE F. PAILLART. — 6-9-38.